

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/523, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58395 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02242 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 2000 (14.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 137.1 27. März 1999 (27.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstr. 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Str. 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, D-51375 Leverkusen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Str. 15, D-41542 Dormagen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, D-47608 Geldern (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE MOULDING MATERIALS MODIFIED WITH GRAFT POLYMERS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE MIT PFROPFPOLYMERISAT MODIFIZIERTE POLYCARBONAT-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to flame-resistant polycarbonate moulding materials modified with graft polymers, containing phosphorus compounds and specially prepared fluorinated polyolefins. Said moulding materials are characterized by excellent flame resistance and very good mechanical properties such as impact strength and ultimate elongation as well as very high stress-crack resistance.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphor-Verbindungen und speziell zubereitete fluorierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Reissdehnung und ein sehr gutes Spannungsrisssverhalten aufweisen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammwidrige mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphor-Verbindungen und speziell zubereitete fluoriierte Polyolefine, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Reißdehnung und ein sehr gutes Spannungsrißverhalten aufweisen.

Diphosphate sind als Flammschutzadditive bekannt. In JP 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

EP-A 363 608 beschreibt flammwidrige Polymermischungen aus aromatischen Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pffropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzmittel. Es wird allgemein erwähnt, daß Tetrafluorethylenpolymere zugesetzt werden können.

In EP-A 0 767 204 werden flammwidrige Polyphenylenoxid- (PPO)- bzw. Polycarbonat-Mischungen beschrieben, die eine Mischung aus Oligophosphaten (Typ Bisphenol A (BPA)-Oligophosphat) und Monophosphaten als Flammschutzmittel enthalten. Hohe Gehalte an Flammschutzmittel führen zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften (Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißverhalten) und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

EP-A 0 611 798 und WO 96/27600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten.

Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammsschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften (Mechanik, Wärmeformbeständigkeit) sehr nachteilig ist.

5 In EP-A 0 754 531 werden verstärkte PC/ABS-Formmassen beschrieben, die für Präzisionsteile geeignet sind. Als Flammenschutzmittel werden unter anderem auch Oligophosphate des BPA-Typs verwendet. Die hohen Füllstoffanteile wirken sich sehr nachteilig auf mechanische Eigenschaften wie Reißdehnung oder Kerbschlagzähigkeit aus.

10

EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Pfropfpolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer, ein Phosphat und Tetrafluoräthylen-Polymere enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Vorteil wird Beständigkeit gegen Schlagzähigkeitsverlust, gegen Hitze und Feuchtigkeit offenbart.

15

In EP-A 755 977 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, Pfropfcopolymer mit einem Kautschukgehalt $< 25\%$ sowie oligomeren Phosphaten mit Füllgehalt $< 8\%$ und einem N-Wert von $N = 1 - 35$ als Flammschutzadditive beschrieben. Durch die Begrenzung des Anteiles von Phosphaten als Flammschutzmittel sind gravierende Nachteile im Flammschutz zu erwarten.

20

EP-A 747 424 beschreibt thermoplastische Harze, die Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2 000 und von Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2 300 bis 11 000 als Flammschutzmittel enthalten, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden. Durch die hohen Molekulargewichte der Flammschutzmittel kann es auch hier zu Nachteilen im Flammschutz kommen.

25

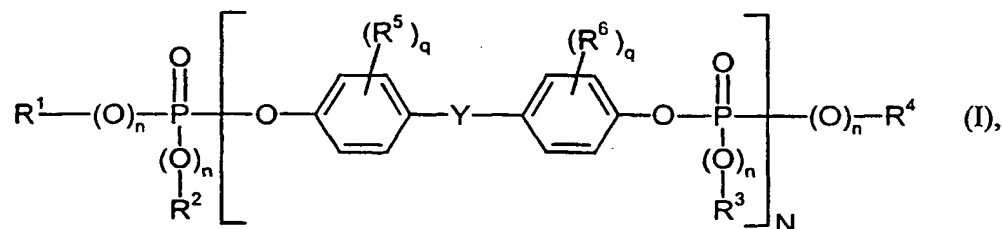
30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte mit Pfropfpolymerisat modifizierte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich bei hoher Wärmeformbe-

- 3 -

ständigkeit durch sehr gute mechanische Eigenschaften, ein hohes Maß an Flamm-
schutz und ein sehr gutes Spannungsrißverhalten auszeichnen. Damit sind diese
Formmassen insbesondere für solche Anwendungen geeignet, bei denen Kontakt mit
speziellen Medien wie z.B. Lösungsmittel, Schmiermittel, Reinigungsmittel usw.
auftreten kann.

Es wurde nun gefunden, daß mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Form-
massen, die Phosphor-Verbindungen und spezielle Zubereitungen von fluorierten
Polyolefinen enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbo-
nat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen sub-
stituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl
substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0,9 bis 10, vorzugsweise 0,95 bis 5, insbesondere 1 bis 3 ist,

- 4 -

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, bedeuten,

5 Y C₁-C₇-Alkyliden, C₁-C₇-Alkylen, C₅-C₁₂-Cycloalkylen, C₅-C₁₂-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- bedeutet,

und fluorierte Polyolefine in Form einer koagulierten Mischung oder als Präcompound.

10 Vorzugsweise werden die fluorierten Polyolefine als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten ausgewählt aus Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und (Co)Polymerisat, wobei das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion dieser Komponenten gemischt und anschließend koaguliert wird oder als Präcompound mit mindestens einer der
15 genannten Komponentene eingesetzt wird, wobei das fluorierte Polyolefine oder Polyolefingemisch als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer dieser Komponenten vermischt und schmelzcompoundiert werden.

Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder
20 eine Mischung von Phosphat-Verbindungen (I).

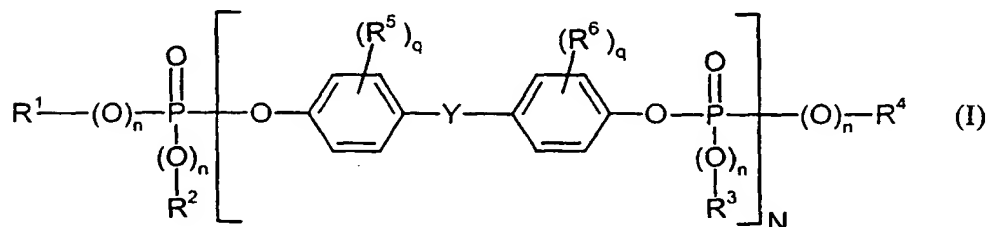
Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,01 bis 3, insbesondere 0,05 bis 2, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile fluorierte Polyolefine in
25 Form spezieller Zubereitungen, als koagulierte Mischung oder Präcompound.

Bevorzugt sind thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat
30 und/oder Polyestercarbonat

- 5 -

- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-polymerisat von
- 5 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-
meren auf
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundla-
gen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$,
besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$,
- 10 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der
Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylterephthalate.
- 15 D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt
2 bis 16 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



- 20 worin R^1 bis R^6 , Y, n, N, und q die oben angegebenen Bedeutung haben.
- E) 0,01 bis 3, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile
fluorierte Polyolefine als
- 25 E.1) koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei
das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch E als Emulsion mit

- 6 -

mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird

oder

5

E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefine oder Polyolefingemisch E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und schmelzcompoundiert wird.

10

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

20

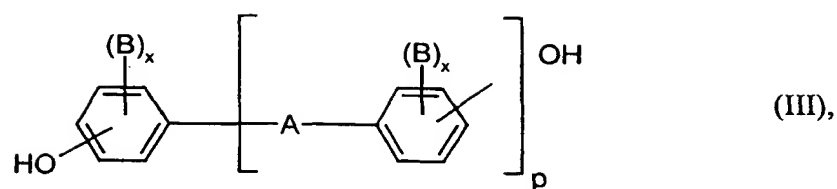
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

25

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

30

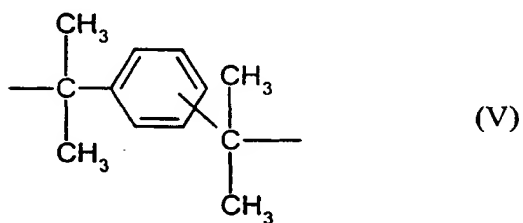
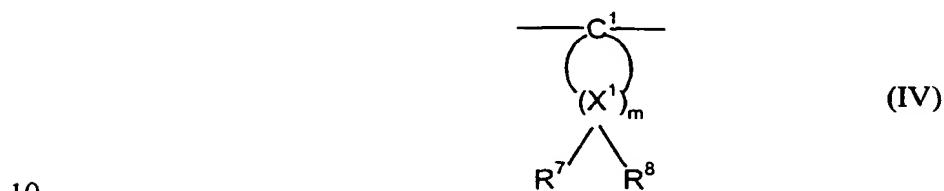
- 7 -



wobei

- 5 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



- 15 B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

20

R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

5

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
20 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

25 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder

2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-
den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

- Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

- Die aromatischen Polyester-carbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

25

- Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäure-tetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-tetrachlorid oder Pyromellithsäure-tetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

30

setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- 5 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.
- 10

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

15

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

- B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und
- 20
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie
- 25 Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind

30

- 13 -

ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

5

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

10

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

15

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

25

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder Massepolymerisation hergestellt.

30

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

- 5 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

10

- Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.
- 15

20

- Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.
- 25

30

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage B.2.

5

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 10 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

15

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

20

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 25 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

5

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

15

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

25

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekularge-

30

wichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

5 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

15 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

20 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 25 Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan
30 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).



Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

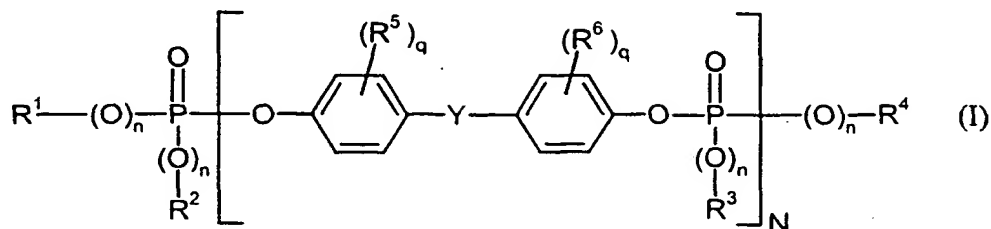
Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),

5



in der die Reste die o.g. Bedeutungen haben.

- 10 Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).
- 15 Bevorzugte Substituenten R¹ bis R⁴ umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.
- 20 Die aromatischen Gruppen R¹, R², R³ und R⁴ können mit Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.
- 25 R⁵ und R⁶ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht vorzugsweise für C₁-C₇-Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen.

5 n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt ist q = 0.

10 N kann Werte von 0,9 bis 10, vorzugsweise 0,95 bis 5, insbesondere 1 bis 3 annehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch Monophosphorverbindungen (N=O) enthalten sein.

15 Die mittleren N-Werte können bestimmt werden, in dem mittels geeigneter Methode [Gaschromatografie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gaspermeationschromatographie (GPC)] die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte
20 für N berechnet werden.

Komponente E

Als weitere Komponente werden fluorierte Polyolefine zugesetzt.

25 Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 µm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³. Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluor-
30

- propylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; 5 "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).
- 10 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidi- sulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vor- 15 zugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US- Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.
- 20 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E werden in Form von Emulsion mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ oder in Form von Pulver mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³ eingesetzt.
- 25 Erfindungsgemäß werden die fluorierten Polyolefine E in Form spezieller Zubereitungen eingesetzt:
- 30 E.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.



oder

5 E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetter, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.

10 Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind koagulierte Mischungen mit einem Ppropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

15 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Ppropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

20 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente A, B und C enthält nicht den Anteil des Ppropfpolymerisats, Vinyl(co)polymerisat bzw. Polycarbonat für die koagulierte Mischung gemäß E.1 und E.2.

25 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B bzw. (Co)polymerisate zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

30

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont (Wilmington, Delaware, USA) als Teflon® 30 N oder von der Firma Dyneon GmbH (Burgkichen, Deutschland) als Hostaflon® angeboten.

5

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind weiterhin Präcompounds mit einem Polycarbonat A oder einem Pffropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

10 Im Präcompound liegt das Verhältnis von Komponente A, B oder C zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50.

Geeignete fluorierte Polyolefin-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® CFP 6000 N oder von der Firma
15 Dyneon GmbH (Burgkichen, Deuthschland) als Hostaflon® TF 2071 angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittristearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farb-
20 stoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevor-
25 zugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
30 schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anor-



ganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Als Flammenschutzmittel können weiterhin auch Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen der Mischungen davon eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

15

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

20

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

25

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor

30

- 25 -

und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
- 10 4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
- 15 9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
- 20 14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.

25 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen
30 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

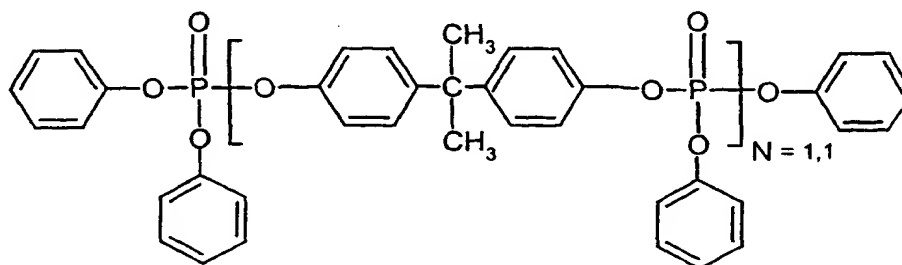
- 10 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28\mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

- 15 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

20



Zur Bestimmung des mittleren N-Wertes werden zuerst die Anteile der mono- und oligomeren Phosphate HPLC-Messungen bestimmt:

- | | | |
|----|-------------------------------|------------------------------------|
| 25 | Säulentyp: | LiChrosorp RP-8 |
| | Elutionsmittel im Gradienten: | Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0 |
| | Konzentration: | 5 mg/ml |

Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten (Mono- und Oligophosphate) werden dann nach bekannten Verfahren die zahlengewichteten Mittelwerte berechnet.

5 **Komponente E**

E.1 (Vergleich)

PTFE-Pulver Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Delaware, USA)

10 E.2

Koagulierte Mischungen aus 90 Gew.-Teilen Pffropfpolymerisat (von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk mit einem mittleren Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

15

E.3

Koagulierte Mischung aus 80 Gew.-Teilen Pffropfpolymerisat (wie E.2) und 20 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

20 E.4

Koagulierte Mischungen aus 50 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat (von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28, Grenzviskosität von 0,85 dl/g gemessen in Dimethylformamid bei 20°C) und 50 Gew-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® 30 N)

25

E.5

Präcompound aus 80 Gew.-Teilen Pffropfpolymerisat (von 84 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 16 Gew.-Teile vernetztem Butadienkautschuk) und 20 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 6000 N)

30

E.6

Präcompound aus 90 Gew.-Teilen Vinyl(co)polymerisat (von Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28, Grenzviskosität von 0,55 dl/g gemessen in Dimethylformamid bei 20°C) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 6 000 N)

E.7

Präcompound aus 90 Gew.-Teilen Polycarbonat (auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,278, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5/100 ml) und 10 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® CFP 6 000 N)

Herstellung und Prüfen der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponente mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einer Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

Die Bestimmung der Reißdehnung erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457.

Die Flammwidrigkeit wird nach UL 94V bestimmt.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Spritzgußtemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probenkörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung ϵ_x in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Tabelle 1**Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

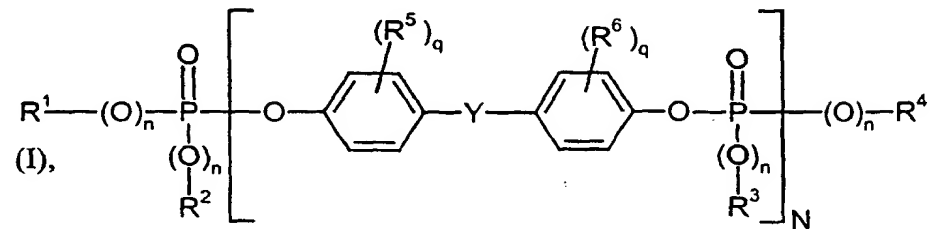
	1 (Vgl.)	2	3	4	5	6	7
Komponenten [Gew.-Teile]							
A	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	68,4	64,8
B	9,4	5,8	7,8	9,4	9,0	9,4	9,4
C	9,3	9,3	9,3	8,9	8,1	5,7	9,3
D	12,5	1,25	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
E.1	0,4						
E.2	-	4,0	-	-	-		-
E.3	-	-	2,0	-	-		-
E.4	-	-	-	0,8	-		-
E.5	-	-	-	-	2,0		-
E.6	-	-	-	-	-	4,0	-
E.7	-	-	-		-		4,0
Eigenschaften:							
Vicat B 120 [°C]	102	103	103	103	103	102	103
a _k ISO 180 1A [kJ/m²]	42	47	50	48	48	46	45
Reißdehnung [%]	35	56	58	65	75	70	68
ESC-Verhalten							
Bruch bei ϵ_x [%]	1,8	2,0	2,4	2,4	2,4	2,0	2,0
UL 94 V bei 1,6 mm							
Bewertung	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Gesamtnachbrennzeit [sec.]	47	29	27	22	19	28	26

- Die erfindungsgemäßen Formmassen, d.h. die, die aus speziellen PTFE-Zubereitungen hergestellt worden sind, zeichnen sich durch deutlich verbesserter mechanischen Eigenschaften (Kerbschlagzähigkeit (a_K), Reißdehnung) höhere Spannungsrißbeständigkeit sowie verbesserten Flammenschutz gemäß UL 94 V-Test (Reduktion des brennenden Abtropfens, reduzierte Nachbrennzeit) aus. Mit diesem Eigenschaftsspektrum sind die erfindungsgemäßen Formmassen insbesondere für flammwidrige Gehäuseteile mit komplizierter Geometrie geeignet, die mechanischen Belastungen und Belastungen durch Materialien ausgesetzt sind.

Patentansprüche

1. Mit Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)

5



worin

10 R^1, R^2, R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

15 n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0, 9 bis 10 ist,

20

R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen bedeuten,

Y C_1 - C_7 -Alkyliden, C_1 - C_7 -Alkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- bedeutet,

25

und fluorierte Polyolefine in Form einer koagulierten Mischung oder als Prä-compound.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend das fluorierte Polyolefin oder Polyolefingemisch als
- 5 1) koagulierte Mischung mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus Pfropfpolymer, Copolymer und Polycarbonat, wobei die fluorierten Polyolefine als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der genannten Komponenten gemischt und anschließend koaguliert
- 10 oder
- 2) als Präcompound mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus Pfropfpolymer, Copolymer und Polycarbonat, wobei die fluorierten Polyolefine als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat
- 15 mindestens einer der genannten Komponenten vermischt und schmelzcompoundiert wird.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung der Formel (I) oder Gemische davon.
- 20 4. Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend 0,01 bis 3 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin in Form einer koagulierten Mischung oder als Präcompound.
- 25 5. Formmassen gemäß Anspruch 4, enthaltend 0,05 bis 2 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend
- 30 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat

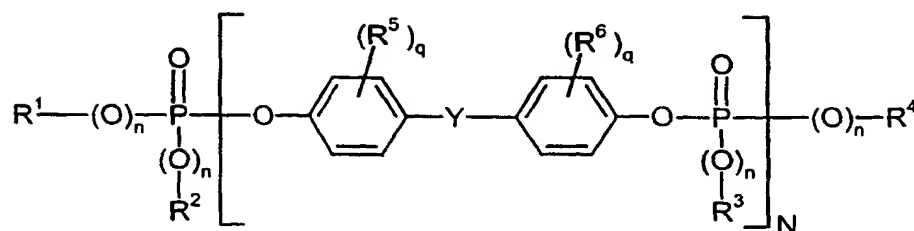
B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von

B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$,

C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin R^1 bis R^6 , Y, n, N, und q die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung haben.

E) 0,01 bis 3 Gew.-Teile fluorierte Polyolefine gemäß Anspruch 1.

7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N für einen Durchschnittswert von 0,95 bis 5 steht.

8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N für einen Durchschnittswert von 1 bis 3 steht.

9. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend fluoriertes Polyolefin oder Polyolefingemisch

5

- 1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird.

oder

10

- 2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, compoundiert wird.

15

10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

20

B.1 5 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$.

25

11. Formmassen gemäß Anspruch 10, enthaltend als Vinylmonomere B.1 Gemische aus

30

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.

12. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Pfropfgrundlage B.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Mischungen daraus.
- 5
13. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden oder Methylen steht.
14. Formmassen gemäß Anspruch 13, wobei Y in Formel (I) für Isopropyliden steht.
- 10
15. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Vinyl(co)Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren wie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren.
- 15
16. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmitteln, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe.
- 20
17. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
- 25
18. Formkörper, erhältlich aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/523 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 07782 A (ZOBEL MICHAEL ;BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE)) 18 February 1999 (1999-02-18) claims 1,5-8,11-14 ---	1,3,6-8, 10-18
A	WO 99 07778 A (BAYER AG ;ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE); WITTMANN DIETER (D) 18 February 1999 (1999-02-18) page 16, paragraph 2 - paragraph 4	1-7,9-18
X	page 18, line 16 -page 19, line 10 page 24, line 18 - line 25 ---	1,7,13, 14
X	EP 0 755 977 A (GEN ELECTRIC) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application page 3, paragraph 1 - paragraph 2; claims 1,6,7 ---	1,2
X	---	1,3,6,7, 10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02242

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 953 604 A (TECHNO POLYMER CO LTD) 3 November 1999 (1999-11-03) claims 1,6,8; examples; tables ---	1,3,6-8, 10,12-14
A	EP 0 754 531 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22 January 1997 (1997-01-22) cited in the application page 14; claim 1; examples 21-26 -----	1,3,6-8, 10, 12-15, 17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02242

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907782	A	18-02-1999	DE 19734661 A	18-02-1999
			AU 9070898 A	01-03-1999
			EP 1003810 A	31-05-2000
WO 9907778	A	18-02-1999	DE 19734667 A	18-02-1999
			AU 8733098 A	01-03-1999
			EP 1003807 A	31-05-2000
EP 0755977	A	29-01-1997	CN 1145932 A	26-03-1997
			JP 9104811 A	22-04-1997
EP 0953604	A	03-11-1999	JP 11310694 A	09-11-1999
			JP 11349800 A	21-12-1999
EP 0754531	A	22-01-1997	JP 7278318 A	24-10-1995
			KR 180852 B	15-05-1999
			US 5961915 A	05-10-1999
			CN 1141609 A	29-01-1997
			WO 9527603 A	19-10-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02242

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/523 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 07782 A (ZOBEL MICHAEL ; BAYER AG (DE); ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche 1,5-8,11-14	1,3,6-8, 10-18
A	WO 99 07778 A (BAYER AG ; ECKEL THOMAS (DE); KELLER BERND (DE); WITTMANN DIETER (D)) 18. Februar 1999 (1999-02-18)	1-7,9-18
X	Seite 16, Absatz 2 - Absatz 4	1,7,13, 14
X	Seite 18, Zeile 16 - Seite 19, Zeile 10	1,2
X	Seite 24, Zeile 18 - Zeile 25	1,3,6,7, 10
X	EP 0 755 977 A (GEN ELECTRIC) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 1 - Absatz 2; Ansprüche 1,6,7	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 953 604 A (TECHNO POLYMER CO LTD) 3. November 1999 (1999-11-03) Ansprüche 1,6,8; Beispiele; Tabellen -----	1,3,6-8, 10,12-14
A	EP 0 754 531 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22. Januar 1997 (1997-01-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 14; Anspruch 1; Beispiele 21-26 -----	1,3,6-8, 10, 12-15, 17,18

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02242

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9907782 A	18-02-1999	DE 19734661 A AU 9070898 A EP 1003810 A	18-02-1999 01-03-1999 31-05-2000
WO 9907778 A	18-02-1999	DE 19734667 A AU 8733098 A EP 1003807 A	18-02-1999 01-03-1999 31-05-2000
EP 0755977 A	29-01-1997	CN 1145932 A JP 9104811 A	26-03-1997 22-04-1997
EP 0953604 A	03-11-1999	JP 11310694 A JP 11349800 A	09-11-1999 21-12-1999
EP 0754531 A	22-01-1997	JP 7278318 A KR 180852 B US 5961915 A CN 1141609 A WO 9527603 A	24-10-1995 15-05-1999 05-10-1999 29-01-1997 19-10-1995

